Über die Sulfonierung von p-Nitro-m-Kresol.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Willy Schwarz aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1908.

Nürnberg 1908.
Buchdruckerei C. Flessa, Nürnberg.

Über die Sulfonierung von p-Nitro-m-Kresol.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

AGAD
BIBL.

Vorgelegt von

Willy Schwarz aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1908.

Nürnberg 1908.

Buchdruckerei C. Flessa, Nürnberg.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schultz, erlaube ich mir für die erteilten freundlichen Ratschläge und für die Überlassung des Rohmaterials bestens zu danken.

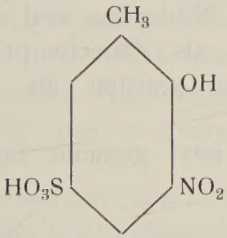
Digitized by the Internet Archive
in 2026

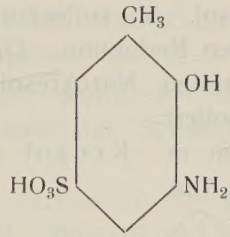
https://archive.org/details/IA41555409_0026

Einleitung.

Von den zahlreichen, theoretisch möglichen Nitro- und Amidokresolsulfosäuren sind bis jetzt nur wenige bekannt und in bezug auf die Stellung der einzelnen Gruppen näher untersucht. In den letzten Jahren wurden im chemisch-technischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu München verschiedene Arbeiten über einzelne Nitro- resp. Amidokresolsulfosäuren: ausgeführt.[1])

Vom o—Kresol kennt man nur je eine Nitro- und Amidokresolsulfosäure von nachstehender Konstitution





Die 3—Nitro—2—kresol—5—sulfosäure[2]) wurde durch 4stündiges Erhitzen von o—Nitro—o—kresol mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Sie kristallisiert in derben Säulen und enthält 3 Moleküle Wasser.

Die 3—Amido—2—kresol—5—sulfosäure[3]) wurde aus der 2—Kresol—5—sulfosäure durch Nitrieren

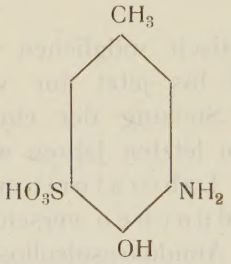
[1]) B. 40, 4319.

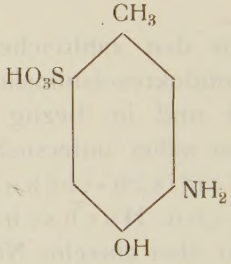
[2]) W. Heilbronner, Dissert., München 1906.

[3]) D. R. P. 134163.

und darauffolgendes Reduzieren von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning hergestellt. Dieselbe Verbindung wurde durch Reduktion der obigen Nitrokresolsulfosäure mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure erhalten.[1])

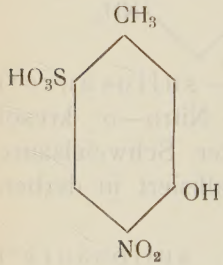
Vom p—Kresol kennt man nur 2 genauer identifizierte Amidokresolsulfosäuren[2]), welche beide von den Höchster Farbwerken hergestellt wurden:

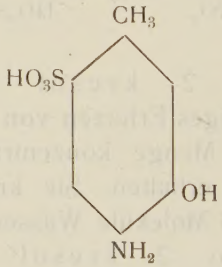


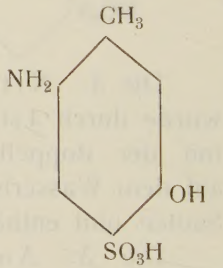


Die 3—Amido—4—kresol—5—sulfosäure bildete sich aus der 4—Kresol—5—sulfosäure, die 3—Amido—4—kresol—6—sulfosäure aus der 4—Kresol—6—sulfosäure bei der Nitrierung und darauffolgenden Reduktion. Die beiden als Zwischenprodukte entstehenden Nitrokresolsulfosäuren wurden als solche nicht isoliert.

Vom m—Kresol sind bis jetzt genauer bekannt:







Die 4—Nitro—3—kresol—6—sulfosäure[3])

[1]) W. Heilbronner, Dissert., München 1906.
[2]) D. R. P. 134163.
[3]) D. R. P. 129283. Friedl. VI, 741.

wurde von der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G., in Radebeul bei Dresden durch Sulfonierung von m—Kresol und Nitrierung der gebildeten m—Kresol-p—sulfosäure hergestellt. Man verwendete sie zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffes[1]), welcher gebeizte Baumwolle olivbraun zu färben vermag.

Die 3—Kresol—6—sulfosäure[2]) wurde zuerst von Engelhart und Latschinow durch Einwirkung von Schwefelsäure auf unreines m—Kresol erhalten. Krauß und Claus stellten dieselbe Sulfosäure[3]) durch Behandeln von reinem m—Kresol mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäuremonohydrat während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von 120° her und untersuchten sie eingehend. Sie bekamen genannte Sulfosäure in 3 verschiedenen Modifikationen, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Gewöhnlich kristallisiert sie mit 2 Molekülen Wasser und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich.

Aus der 4—Nitro—3—kresol—6—sulfosäure wird, wie Raschig[4]) nachgewiesen hat, bei 125—130° C die Sulfogruppe durch Wasserdampf abgespalten.

Dieselbe Nitrokresolsulfosäure[5]) wurde bei der Behandlung des o-Nitro-m-kresols mit Schwefelsäure erhalten.

Es wurden 50 g o—Nitro—m—kresol in 250 g konzentrierter Schwefelsäure 4 bis 6 Stunden auf 80° C erhitzt, mit wenig Wasser versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Dabei bildete sich ein Kristallbrei, aus dem die Sulfosäure durch Abfiltrieren und Trocknen direkt gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug 76% der theoretischen. Die Sulfosäure kristallisiert aus Essig-

[1]) D. R. P. 129283. Friedl. VI, 741.
[2]) Zeitschr. f. Ch. 1869, 622.
[3]) B 20, II, 3089.
[4]) D. R. P. 114975. C 1900, II, 1141.
[5]) K. Lehrburger, Dissert., München 1907.

äther in großen, grünen, rhombischen Kristallen mit Dichroismus. Aus Aceton unkristallisiert, bildet sie Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther, Aceton. Beim Erhitzen auf 130 -135° C schmilzt sie unter teilweiser Abspaltung der Sulfogruppe und Verflüchtigung des regenerierten Nitrokresols. Das neutrale Natriumsalz enthält 3 Moleküle Kristallwasser und bildet große, orangegelbe Kristalle, das saure Natriumsalz krystallisiert in Form weißer, feiner Nadeln.

Die 4—Amido—3—kresol—6—sulfosäure[1]) wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitrokresolsulfosäure mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure erhalten. Sie bildet gelbliche oder weiße, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Die 6—Amido—3—kresol—4—sulfosäure wurde von Gattermann durch Elektrolyse einer Lösung von o Nitrotoluol in Vitriolöl[2]) dargestellt. Dieselbe Verbindung erhielt Gattermann bei der Elektrolyse einer Lösung von o—Nitrotoluol p sulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure.[3]) Dabei scheidet sie sich in Form farbloser, in Wasser schwer löslicher Kristalle ab, die am besten aus einer wässrigen Natriumacetatlösung umkristallisiert werden. Diese Amidokresolsulfosäure ist leicht löslich in Alkali, doch färbt sich die Lösung an der Luft rasch dunkelbraun. Mit Eisenchlorid gibt sie eine violette Färbung. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr wird die Sulfogruppe abgespalten, und es bildet sich das salzsaure Salz des p—Amido—m—kresols.[4])

Die 6—Amido—3—kresol—4—sulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen, Baumwolle direkt tiefbraun färbenden Farbstoff.[5])

[1]) K. Lehrburger, Dissert., München 1907.
[2]) Beilst. II, 843. B. 26, 1847. B. 27, II, 1929.
[3]) B. 27, II, 1938.
[4]) B. 17, 367. Ann. 259, 217.
[5]) D. R. P. 110881. Friedl. V, 458. C. 1900, II, 546.

Ferner sind noch einige Nitro- und Amidokresolsulfosäuren bekannt, bei welchen jedoch die Konstitution bis jetzt noch nicht ermittelt wurde.

Oehler stellte 2 verschiedene Amidokresolsulfosäuren her, die sog. Säure III[1]) und Säure IV[2]).

Die erstere wurde durch 6stündiges Erhitzen von p—toluidindisulfosaurem Natrium mit 50prozentiger Natronlauge unter Druck auf 200° erhalten. Die in Wasser gelöste Schmelze gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine Ausscheidung der Sulfosäure, die, aus Wasser umkristallisiert, Blättchen oder derbe Kristalle bildet. Eisenchlorid gibt mit der wässrigen Lösung keine Farbenreaktion.

Die Säure IV wurde aus 2—Toluidin—4,5—disulfosäure unter Beibehaltung der obigen Reaktionsbedingungen hergestellt. Sie kristallisiert in Form farbloser Blättchen oder Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und mit Eisenchlorid eine schwach rotviolette Färbung geben.

Hayduck bekam eine Nitrokresolsulfosäure[3]), indem er 2—Toluidin—4 sulfosäure in rauchender Salpetersäure löste und die gebildete Diazosäure mit Wasser kochte.

Merkwürdig ist, daß bei der Sulfonierung von o Nitro-p—kresol statt einer Sulfosäure des betreffenden Nitrokresols eine Aufspaltung des Benzolringes unter Bildung einer Diketoncarbonsäure[4]) von bis jetzt unermittelter Konstitution erhalten wurde.

---

[1]) D. R. P. 74111.
[2]) D. R. P. 79120.
[3]) A. 172, 218.
[4]) F. Rennebaum, Dissert., München 1906.

Experimenteller Teil.

Nitrierung von m—Kresol.

Bei der Nitrierung von m—Kresol entstehen stets 2 isomere Monosubstitutionsprodukte, das mit Wasserdampf flüchtige o—Nitrokresol und das nicht flüchtige p—Nitrokresol, und zwar je nach den Reaktionsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen. Bei höherer Temperatur und höherer Konzentration der Salpetersäure entsteht mehr o— als p—Nitrokresol, bei niederer Temperatur und geringerer Konzentration ist das Verhältnis umgekehrt.

Mit der Nitrierung von m—Kresol haben sich zuerst Städel u. Kolb[1]) befaßt, unter Zugrundelegung früherer Arbeiten von Duclos[2]) und W. v. Miller und A. W. Hofmann[3]), welche sich mit der Nitrierung käuflichen Kresols beschäftigt hatten. Die direkte Nitrierung führte zu keinem Ziele, und erst als dieselbe in eisessigsaurer Lösung bei einer Temperatur von —5° C ausgeführt wurde, bekamen Städel und Kolb befriedigende Resultate. Im günstigsten Falle bekamen sie an o—Nitrokresol 26%, an p—Nitrokresol 32%, also eine Gesamtausbeute von 58% der theoretischen Menge. Schultz[4]) schlug vor, die Nitrierung in benzolischer Lösung auszuführen. Nach diesem Verfahren werden 200 g m—Kresol in 400 g Benzol gelöst und unter Kühlung

[1]) Beilst. II. 843. Erg. bd. II. 431. Ann. 217, 51. 259, 210.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CIX, 135.
[3]) B. 14, 567.
[4]) B 40,4319.

in 600 g Salpetersäure von 25° Bé langsam, unter Rühren eingetragen. Nachdem noch 1/4 Stunde weiter gerührt wurde, trennt man die Rückstandsäure im Scheidetrichter von der Benzollösung und zalzt aus ersterer das in Lösung gegangene Nitrokresol aus. Das Abgeschiedene wird mit der Benzollösung vereinigt und diese mit Wasserdampf destilliert. Die benzolische Fraktion wird mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf vom Benzol befreit, mit Salzsäure angesäuert, das o—Nitrokresol mit Wasserdampf übergetrieben und mit der Hauptfraktion vereinigt. Der Rückstand im Destillierkolben besteht alsdann aus mit harzigen Produkten vermengtem p—Nitrokresol.

Ich fand, daß während der Nitrierung eine Kühlung des Nitrierungsgemisches mit Wasser, wie sie Lehrburger[1]) angibt, nicht genügt. Gute Resultate erzielt man erst, wenn man die Reaktionstemperatur nicht über +5° C steigen läßt und zu diesem Zwecke mit Eis kühlt. Über 10° C findet bereits eine weitgehende Zersetzung statt. Die Zeitdauer für die Nitrierung von 100 g m—Kresol, (größere Quantitäten auf einmal zu nitrieren, ist unzweckmäßig) beträgt ca. 4 Stunden. Nach vollendeter Reaktion gießt man das Nitrierungsgemisch auf Eis und trennt das ausgeschiedene Nitrokresol nach mehrstündigem Stehen durch Filtrieren und Abpressen. Besonders wichtig ist, daß man die benzolische Lösung vor der Wasserdampfdestillation gut mit Wasser auswäscht, um jede Spur von Salpetersäure, die bei der hohen Temperatur der Destillation eine Zersetzung des Nitrokresols bewirken würde, zu entfernen. Das Aussalzen des in der Rückstandsäure gelösten Nitrokresols ist wegen der daraus zu gewinnenden geringen Quantität, (höchstens 0,5%), nicht empfehlenswert.

Ich erachte als die Hauptvorteile der Nitrierung von Kresol in benzolischer Lösung einerseits die durch die Anwesenheit des Benzols bedeutend verringerte Möglichkeit

[1]) Dissertat., Mch. 1907.

einer weitergehenden Nitrierung des Kresols[1]), andererseits die auf der verschiedenen Löslichkeit des o— und p—Nitro-m—kresols beruhende Ausscheidung des p—Nitrokresols.

Nimmt man, wie vorgeschlagen, die Nitrierung von 100 g m—Kresol bei einer Maximaltemperatur von +5° C vor, so scheiden sich etwa 55 - 60 g p—Nitrokresol und nur 1—3 g o—Nitrokresol in fast reinem Zustande aus der benzolischen Lösung aus, während letztere 20—25 g o—Nitrokresol, Spuren von p—Nitrokresol und die gebildeten Harze enthält. Dies ist im günstigsten Falle eine Ausbeute an p—Nitrokresol von 43%, an o—Nitrokresol von 20%, eine Gesamtausbeute von 63% der theoretischen an rohem Nitrokresol.

Auffallend ist die Erscheinung, daß die niedere Reaktionstemperatur und die geringe Konzentration der Salpetersäure die Bildung von p—Nitrokresol begünstigt, ein Umstand, der allgemein bei der Nitrierung von Phenolen beobachtet werden kann. Man sollte annehmen, daß durch die Wärme- und Konzentrationszunahme eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht wird, die sich hauptsächlich dadurch geltend macht, daß sie die sterisch sehr behindernde Nitrogruppe (die sterische Behinderung der Hydroxylgruppe kommt wegen ihres geringen Wertes wohl weniger in Betracht) nach der weiter entfernten Parastellung drängt. Würde dies zutreffen, so müßte also in der Kälte die Ortho-, in der Wärme die Parastellung für die Substitution begünstigt sein.

Über die Nitrierung von Phenolen weist die Literatur eine große Zahl von Arbeiten auf, von welchen ich einige anführen möchte.

Hofmann[2]) führte die Nitrierung von Phenol in der Weise aus, daß er einerseits auf stark abgekühltes Phenol höchstprozentige Salpetersäure einwirken ließ, andrerseits

[1]) Bei weitergehender Nitrierung würde zuerst Nitrobenzol und dann Di- resp. Trinitrokresol gebildet.

[2]) Beilst. II, 678. A. 103, 347.

mit Wasser bis zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit verdünntes Phenol mit gewöhnlicher Salpetersäure destillierte. In beiden Fällen bekam er schlechte Ausbeuten an o—Nitrophenol, dagegen überhaupt kein p—Nitrophenol.

Fritzsche[1]) löste Phenol in viel heißem Wasser und gab Salpetersäure (1,51) mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt, zu und destillierte etwa den dritten Teil ab. Es blieben geringe Quantitäten p—Nitrokresol im Rückstand, während der Hauptsache nach sich o—Nitrophenol und eine Menge Zersetzungsprodukte gebildet hatten.

S. Natanson[2]) behandelte das Phenol 4—5 Stunden mit Aethylnitrat in wässriger Lösung bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure und bei einer Temperatur von 50° C. Er erhielt dabei hauptsächlich o—Nitrophenol, und zwar 22% und nur 0,5% p—Nitrophenol.

Fittig[3]) fand ähnliche Resultate. Ziemlich analog sind die Angaben über die Nitrierung von o—Kresol. Hirsch[4]) erhielt bei der Nitrierung von o—Kresol in essigsaurer Lösung unter Verwendung einer Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bei einer Temperatur von 25° kein p Nitrokresol, zwischen 15 und +10° dagegen 42% o—Nitrokresol und 7% p—Produkt.

Alle diese Angaben würden die Anschauung Goldsteins[5]), die später allgemein wurde, bestätigen, daß umsomehr o—Nitrophenole entstehen, je mehr sich das Gemisch des Phenols mit Salpetersäure erhitzt, und je höher die Konzentration der letzteren ist.

Nun fand ich bei meinen Untersuchungen, daß bei Verwendung einer Säure von 25° Bé fast vollständige Verharzung des Reaktionsgemisches eintrat, wenn die Temperatur über 25° C stieg. Derselbe Fall zeigte sich,

[1]) B. 13, 416.
[2]) B. 13, 711.
[3]) B. 18, 3320.
[4]) Beilst. II. 739. B. 18, 1512.
[5]) Beilst. II. 678. Journ. d. russ. Gesellsch. 10, 353.

wenn ich bei niederer Temperatur konzentrierte Salpetersäure einwirken ließ.

Die dabei auftretenden roten Dämpfe, die auch bei der Nitrierung von Phenol und o-Kresol beobachtet wurden und mit der Temperatur und Konzentration der Salpetersäure an Intensität zunehmen, sind ein sicheres Zeichen für eine stattgehabte Oxydation.

Wenn ich die Nitrierung bei einer Temperatur von 20° vornahm, so entstand etwa 5—6% o Nitrokresol und fast ebensoviel p—Nitrokresol. Bei 10° erhielt ich 35% p— und 12% o—Nitrokresol.

Temperatur	p—Nitrokresol	o—Nitrokresol
über 25° C	—	Spuren
bis 20° „	5—6%	5—6%
„ 10° „	35%	12%
„ 5° „	43%	20%
„ —1° „	32%	26%

Obige Tabelle zeigt, daß die Bildung von p-Nitrokresol bei einer Maximaltemperatur von 5° C etwa ihren größten Wert erreicht, während die Mengenverhältnisse des entstehenden o—Nitrokresols mit der Erniedrigung der Temperatur konstant zunehmen. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Bildung des o Nitrokresols weniger von der Temperatur abhängig ist als die des p—Nitrokresols.

Vergleicht man diese mit den von Goldstein gemachten Angaben, so findet man, daß letztere nur insoferne ihre Berechtigung haben, als es sich um absolute Zahlen handelt; denn bei noch niederer Temperatur würde bei Verwendung der gleichen Salpetersäure sich das Verhältnis von gebildetem o und p—Nitrokresol kaum in der Weise verschieben lassen, daß mehr von dem ersteren entsteht, da bei zu großer Temperaturerniedrigung die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt und die Gesamtausbeute verringert würde.

Auffallend ist auch die Tatsache, daß das p—Nitro—m—kresol gegen Salpetersäure weit beständiger ist als das entsprechende o—Nitrokresol. So reagiert letzteres mit konzentrierter Salpetersäure bereits bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ausstoßung brauner Dämpfe und teilweiser Zersetzung, während das erstere sich unter denselben Bedingungen vollkommen indifferent verhält und erst bei höherer Temperatur und dann weniger heftig in Reaktion tritt.

Aus letzterem Umstande ersieht man, daß, wenn die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch die Nitrogruppe besetzt ist, diese schützend gegen oxydierende Einflüsse wirkt, wie dies eben durch die relativ große Beständigkeit des p—Nitro—m—kresols gegen konzentrierte Salpetersäure im Gegensatz zum o—Nitro—m—kresol bewiesen wird.

Durch die Lockerung der zwei zu den beiden Gruppen im m—Kresol in Orthoparastellung befindlichen Wasserstoffatome wird eine Oxydation derselben bei Gegenwart eines starken Oxydationsmittels, wie es die Salpetersäure ist, ermöglicht. Die geeignetste Form der Betätigung dieser oxydierenden Einflüsse ist die Auflösung der Doppelbindungen im Benzolkern (nach Kekulé) und eine Anordnung der Bindungen in chinoider Form. Da nun eine Bildung von Parachinonen bekanntlich leichter eintritt, als eine solche von Orthochinonen, wird auch das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom einem oxydierenden Eingriff viel weniger standhalten und deshalb auch bei der Nitrierung eher angegriffen werden, als das orthoständige. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, umso stärker wird daher auch der Eingriff sein. Es wird also die Salpetersäure auf die Parastellung in erster Linie oxydierend (unter Bildung chinoider Verbindungen) und dann erst nitrierend einwirken, während wegen der geringeren Tendenz, Orthochinone zu bilden, in Orthostellung vor allem Nitrierung eintritt.

Daß das letztere tatsächlich der Fall ist, lehrt die Nitrierung von p—Kresol[1]). Hier ist die Nitrogruppe wegen der Besetzung der Parastellung gezwungen, in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe zu treten. In der Tat wird hier mit Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, also durch starke Abkühlung, geringe Konzentration der Salpetersäure, langsame Einwirkung, die Ausbeute beträchtlich erhöht, und es ist bereits gelungen, bis 95% p—Nitrokresol zu erhalten.

Durch die Bildung chinoider Verbindungen wird die Festigkeit des Benzolkernes verringert, so daß weitere Deformationen leicht eintreten können.

Meines Erachtens nach ist dieser Weg der geeignetste für eine Erklärung der Bildung harziger Produkte bei der Nitrierung von Phenolen im allgemeinen, speziell von m—Kresol, womit im Zusammenhange steht die stets beobachtete Bildung kleinerer Mengen von p—Nitrophenolen als zu erwarten wäre.

Leider war ich wegen Zeitmangels nicht in der Lage, diese meine Anschauung durch ausführliche experimentelle Forschungen zu bekräftigen.

Das p—Nitro—m—kresol bildet feine, in reinem Zustande fast weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 129° C. In kaltem Wasser ist es schwer unter intensiver Gelbfärbung löslich, die bei Zusatz geringer Mengen von Schwefel- oder Salzsäure sofort verschwindet und beim Verdünnen mit Wasser wieder zum Vorschein kommt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Aus Benzol kristallisiert es in schönen, fast weißen, rhombischen Prismen, aus Chloroform in federförmig gruppierten Nadeln. Aus Äther kristallisiert es nicht schön.

[1]) Beilst. II, 751.
Armstrong. Journal f. pr. Ch. 1876, 452.
Hofmann, Miller B. 14, 573.

Sulfonierung von p—Nitro—m—kresol.

Das aus Wasser umkristallisierte p—Nitrokresol ist stets schwach gelbbraun durch den Gehalt an geringen Mengen harziger Produkte gefärbt, die selbst durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht vollständig entfernt werden können. Ein vollkommen reines, schwach gelb gefärbtes Produkt erhält man, wenn man entweder die wässerige Lösung längere Zeit mit Tierkohle kocht, oder das rohe Nitrokresol mit überschüssiger, mäßig konzentrierter Natronlauge versetzt, in der Wärme löst, und das beim Erkalten schön auskristallisierende Natriumsalz des Nitrokresols von den gelösten Harzen trennt, eventuell umkristallisiert, in Wasser löst und mit verd. Schwefel- oder Salzsäure übersättigt.

1. Verdünnte Schwefelsäure griff das p—Nitrokresol selbst bei längerem Kochen nicht an.

2. Schwefelsäure von 60° Bé gab auch nach 5tägigem Rühren und längerem Stehenlassen keine Veränderung.

3. ich löste das reine p—Nitrokresol in der 4fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure (96 %), wobei eine rotbraune, dicke Flüssigkeit erhalten wurde, die nach mehrtägigem Stehen schwarzbraun und schmierig und in Wasser so gut wie unlöslich war. Es hatte eine vollkommene Zersetzung des Nitrokresols stattgefunden.

4. Ich ließ die 4fache Menge konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 65° C auf das Nitrokresol mehrere Stunden einwirken und goß die dicke, braunschwarze Flüssigkeit in feinem Strahle auf Eis. Ein geringer Teil ging in Lösung, während die harzigen Bestandteile sowie das unveränderte Nitrokresol zurückblieben. Die filtrierte,

braune Lösung gab bei Zusatz von fein gepulvertem Bariumkarbonat nach erfolgter Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure einen deutlichen Farbenumschlag. Hierauf wurde auf dem Wasserbade erhitzt, und die citronengelbe Flüssigkeit, nachdem mit Bariumkarbonat keine weitere Kohlensäureentwicklung eintrat, von dem gebildeten Bariumsulfat und überschüssigem Bariumkarbonat getrennt und bis zur Entstehung einer Kristallhaut eingedampft. Schon während des Eindampfens färbte sich die anfangs klare Lösung immer dunkler und schied weitere Verharzungsprodukte aus, von welchen sie durch mehrmaliges Filtrieren getrennt wurde. Schließlich erhielt ich beim Erkalten intensiv gelb gefärbte, kleine, schlecht ausgebildete Kristalle, die mit Natrium erhitzt, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser, mit Nitroprussidnatrium keine Rotfärbung gaben. Es war somit erwiesen, daß eine Sulfonierung nicht eingetreten war. Da eine Lösung der Kristalle außerdem mit verdünnter Schwefelsäure eine Ausfällung von Bariumsulfat gab, konnte ich annehmen, daß nichts anderes als das Bariumsalz des Nitrokresols vorlag.

5. Schwefelsäuremonohydrat wirkte schon in der Kälte nach kurzer Zeit zersetzend ein.

6. Rauchende Schwefelsäure zeigte die gleichen Erscheinungen in verstärktem Maße. Unter möglichstem Luftabschluße wurde das Nitrokresol in die 3 fache Menge rauchender Schwefelsäure (18 % Anhydrid) allmählich und unter Rühren bei einer Temperatur von —15° eingetragen. Die Masse färbte sich dunkelbraun und wurde fest. Hierauf wurde zunächst mit stark abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure und dann erst mit Eiswasser verdünnt. Im übrigen wurde das Sulfonierungsgemisch, wie oben geschildert, weiter verarbeitet. Um einer späteren Zersetzung vorzubeugen, dampfte ich im Vakuum ein, fand aber, daß auch hier keine Sulfonierung eingetreten war, und daß sich nur geringe Mengen des Bariumsalzes des Nitrokresols gebildet hatten.

Auch das bei der Sulfonierung von p—Nitrophenol angewandte Verfahren[1]) — Mischen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei starker Abkühlung, rasches Verdünnen mit Wasser nach kurzer Einwirkungsdauer, Fällen mit Chlorbarium, Neutralisieren mit Ammoniak nach dem Eindampfen — führte nicht zu dem ersehnten Ziele.

Schon bei schwachem Erwärmen des p—Nitrokresols mit rauch. Schwefelsäure trat eine augenblickliche Zersetzung unter Bildung einer sehr volumenösen Kohle und unter spontaner Wärmeentwicklung ein.

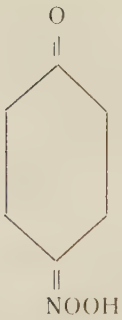
7. Schwefelsäurechlorhydrin wirkte wie rauchende Schwefelsäure. Die angewandten Verdünnungsmittel, Eisessig, Chloroform, verzögerten die Zersetzung.

Die angeführten Versuche sind nur einige typische Beispiele einer großen Reihe von Operationen, die in systematischer Variierung von Temperatur, Konzentration und Einwirkungsdauer ausgeführt wurden und alle zu dem gleichen Resultate führten, daß das p—Nitrokresol entweder gar nicht angegriffen wurde oder sich zersetzte. Selbst eine partielle Sulfonierung konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Vergleicht man die angeführten Resultate mit den bei der Sulfonierung des entsprechenden Nitrophenols gefundenen, so sieht man, daß das p -Nitrokresol gegen Schwefelsäure weit empfindlicher ist als das p -Nitrophenol. Die Paraständigkeit der Nitro- und Hydroxylgruppe liefert die Vorbedingung zu einer chinoiden Umlagerung, welche bei der Gegenwart von Schwefelsäure eintreten kann, sodaß die Bildung der harzigen Produkte beim Sulfonieren auf der weitgehenden Umwandlung primär entstandener chinoider Verbindungen etwa vom Typ[2])

[1]) Beilst. II. 836.
Post Ann. 205, 38.
Körner, Journ. f. pr. Ch. 1872, 604.

[2]) sog. Ketoide nach Hautzsch.



zurückgeführt werden kann.

Mit diesen Angaben will ich allerdings die Möglichkeit nicht absprechen, daß unter gewissen Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln doch eine direkte Sulfonierung des p—Nitro—m—kresols zu erreichen ist.

Herstellung des p Nitro—m—acetylkresols.

Zur Vermeidung einer chinoiden Umlagerung, die, wie im vorigen Kapitel angegeben, durch den Einfluß von Schwefelsäure hervorgerufen zu werden scheint, und die eine weitgehende Veränderung des Moleküls ermöglicht, ist es zweckmäßig, das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch irgend ein Radikal zu ersetzen.

Am geeignetsten erschien mir eine nach der Sulfonierung rückgängig zu machende Esterifizierung, z. B. die Acetylierung.

Um aus dem p -Nitro -m—kresol die entsprechende Acetylverbindung herzustellen, erhitzte ich es am Rückflußkühler nach Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde. Dabei schied sich ein gelbes, schweres Öl ab, das, in ziemlich viel Wasser eingetragen, nach kräftigem Schütteln zu einer fast weißen, kristallinischen, zu Klümpchen zusammengeballten Masse erstarrte. Nach längerem Stehen wurde dieselbe von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol, worin sich der Körper besonders in der Wärme leicht löste, umkristallisiert. Ich erhielt schwach gelb gefärbte, sehr lange, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich sind und in der Wärme darin schmelzen. Die Ausbeute war fast theoretisch. Das p Nitro -m acetylkresol hat einen Schmelzpunkt von 38° C.

Sulfonierung des p—Nitro—m acetylkresols.

Mit rauchender Schwefelsäure (18% Anhydrid) trat schon in der Kälte eine vollkommene Zersetzung ein.

Auch Schwefelsäuremonohydrat und konzentrierte Schwefelsäure zersetzten das Nitroacetylkresol unter Bildung brauner, harziger Produkte. Bei dem Versuche, bei niederer Temperatur und in essigsaurer Lösung zu sulfonieren, fand ich, daß regelmäßig vollkommene Verseifung eintrat. Verdünnte Schwefelsäure wirkte in der Kälte gar nicht, in der Wärme verseifend ein.

Die zahlreichen Sulfonierungsversuche scheiterten an der äußerst lockeren Bindung der Acetylgruppe. Es erfolgte entweder gar kein Angriff oder Verseifung mit darauffolgender Zersetzung des regenerierten Nitrokresols.

Herstellung des p-Nitro—m-kresolmethyläthers.

Einen bedeutend stabileren Schutz der Hydroxylgruppe gewährt deren Ätherifizierung. Allerdings bringt letztere den Nachteil mit sich, daß nach erfolgter Sulfonierung des Nitrokresoläthers wegen der verhältnismäßig lockeren Bindung der Sulfogruppe, die fast immer durch überhitzten Wasserdampf schon zur Abspaltung gebracht werden kann, eine Gewinnung der freien Nitrokresolsulfonsäure kaum zu erwarten ist. Obwohl die Sulfogruppe mit aller Wahrscheinlichkeit in die 4-Stellung, also in Metastellung zur Nitrogruppe, zu stehen kommt und hier, wegen der geringen Äußerung der gegenseitigen sterischen Behinderung beider negativer Gruppen, verhältnismäßig fest gebunden ist, und obwohl der lockernde Einfluß dieser Substituenten sich besonders der Oxyalkylgruppe, die zur Sulfogruppe in Ortho-, zur Nitrogruppe in Parastellung sich befindet, gegenüber geltend macht, so wird doch die zur Entalkylierung nötige Stärke der Reaktion (z. B. Erhitzen mit Bromwasserstoff im Einschlußrohr) sich in erster Linie in einem Angriffe der Sulfogruppe äußern.

Der p—Nitro—m—kresolmethyläther wurde zuerst von R. Scherk[1]) hergestellt. Er digerierte das sorgfältig getrocknete Silbersalz des p-Nitrokresols mit Alkohol und einen kleinen Überschuß von Jodmethyl 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade.

Eine weit einfachere Darstellungsweise des p-Nitrokresolmethyläthers gelang mir durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Nitrokresols.

[1]) Beilst. Erg. b. II, 431.
B. 31, 394.

Ich löste das Nitrokresol in der theoretischen Menge Natronlauge (1 : 10) und gab zu der intensiv rotgelb gefärbten Lösung unter Rühren portionenweise überschüssiges Dimethylsulfat. Es trat dabei eine kaum merkliche Erwärmung ein. Alsdann erwärmte ich langsam in einem Wasserbade auf 60°, ohne mit dem Rühren aufzuhören, wobei plötzlich eine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Da das Dimethylsulfat selten rein ist und meistens, infolge partieller Verseifung, sauer reagiert, so wird aus dem Natriumsalz des Nitrokresols stets freies Nitrokresol zurückgebildet, das in dem überschüssigen Dimethylsulfat gelöst bleibt. Ich ließ daher tropfenweise konzentrierte Natronlauge zufließen, bis nach längerer Zeit die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Das gebildete gelbe Öl, das sich am Boden des Gefäßes absetzte, erstarrte nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser und nach längerem Stehen zu einer gelblichen, amorphen Masse, die aber immer noch etwas unverändertes Nitrokresol eingeschlossen enthielt. Nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Tonteller wurde sehr fein zerrieben und bei etwa 40° mit verdünnter Sodalösung digeriert, bis sich letztere nur noch schwach gelb färbte. Aus den ersten Filtraten ließ sich das unveränderte Nitrokresol durch Übersättigen mit Schwefel- oder Salzsäure regenerieren, doch zeigte es sich, daß nur 1 2% unangegriffen geblieben waren. Aus Ligroin, in welchem der Nitrokresolmethyläther besonders in der Wärme leicht löslich ist, erhielt ich schwach gelb gefärbte, lange, glänzende Nadeln, die sich in heißem Wasser wenig lösen, und darin schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sich der Äther leicht. Der reine p Nitrokresolmethyläther schmilzt bei 55° C und erwies sich mit dem von Scherk dargestellten als identisch. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 96% der theoretischen.

Sulfonierung des p—Nitro -m—kresolmethyläthers.

Damit die Sulfonierung möglichst quantitativ verläuft, ist es nötig, daß der Methyläther des Nitrokresols frei von harzigen Produkten und hauptsächlich von Nitrokresol ist. Ich trug ihn in die 3fache Menge Schwefelsäuremonohydrat ein, nachdem ich ihn vorher fein zerrieben hatte, und erwärmte ihn in einem Wasserbade auf 70°. Das Sulfonierungsgemisch färbte sich zuerst rotbraun, dann dunkelgrün. Nach einem Zeitraume von 4 5 Stunden war die Sulfonierung beendet. Vorher prüfte ich öfters durch Entnahme einer Probe und Lösen derselben in Wasser. Nach der angegebenen Zeit war das Reaktionsgemisch zu einer dunkelgrünen Masse erstarrt, die sich fast vollkommen in Wasser löste. Es erwies sich als unzweckmäßig, durch Aufstreichen auf einen Tonteller die freie Säure direkt gewinnen zu wollen, da sich bei der Sulfonierung eine Bildung von Zersetzungsprodukten nicht vermeiden läßt, und die noch anhaftende konzentrierte Schwefelsäure eine weitere Zersetzung der gebildeten Sulfosäure bewirken würde. Ich löste die erkaltete Masse in Eiswasser und gab zu der filtrierten dunkelgrünen Lösung, die sich rasch, infolge teilweiser Zersetzung, rotbraun färbte, fein gemahlenes Bariumkarbonat, bis nach erfolgter Neutralisation der Schwefelsäure ein deutlicher, bleibender Farbenumschlag eintrat, erhitzte und filtrierte die heiße, gelb gefärbte Lösung von dem gebildeten Bariumsulfat und überschüssigen Bariumkarbonat ab. Das Zurückgebliebene kochte ich mehrmals mit Wasser aus, vereinigte die verschiedenen Filtrate, kochte mit Tierkohle und dampfte die filtrierte hellgelbe Lösung ein. Beim Erkalten schieden sich lange, fast weiße, verfilzte Nadeln des Bariumsalzes der Sulfosäure aus.

Dieses ist in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, in heißem leicht löslich. In Alkohol löst es sich schwer und nur in der Siedehitze und scheidet sich beim Erkalten

in gallertartiger Form wieder aus. Am zweckmäßigsten kristallisiert man es aus heißem Wasser um. Die Ausbeute betrug 75% der theoretischen.

Daß das Bariumsalz einer Sulfosäure vorlag, wies ich nach, indem ich eine Probe mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zur vollständigen Vertreibung des Chlorperoxydes kochte und mit Wasser verdünnte, wobei unlösliches Bariumsulfat zurückblieb.

Das Bariumsalz der Sulfosäure enthält 5 Moleküle Kristallwasser.

0,2022 g lufttrockene Substanz gaben im Vakuumexsikkator 0,0228 g = 11,28%, im Trockenschrank bei 125° 0,0020 g = 0,99% Gewichtsverlust.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2\ Ba \cdot 4^1/_2\ H_2O$	
11,40%	11,28% H_2O
Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2\ Ba \cdot 5\ H_2O$	
12,51%	12,27% H_2O

Aus dem Bariumsalz erhielt ich durch Zusatz von Sodalösung in der Wärme, Abfiltrieren des Bariumkarbonats und Eindampfen das Natriumsalz in Form sehr feiner, hellgelber Nädelchen, die in Wasser leichter löslich sind als das Bariumsalz und sich auch in Alkohol leicht lösen. Aus letzterem können sie umkristallisiert werden. Sie zersetzen sich bei ca. 210° C ohne vorher zu schmelzen.

Die freie Sulfosäure des p—Nitrokresolmethyläthers erhielt ich, indem ich die heiße wässrige Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Normalschwefelsäure versetzte, das gebildete Bariumsulfat abfiltrierte und das Filtrat eindampfte. Sie schied sich beim Erkalten in Form weißer, glänzender Nädelchen aus, welche in kaltem, besonders aber in warmem Wasser sehr leicht löslich sind. Ferner ist die Sulfosäure in Alkohol und Essigäther sehr leicht, in Chloroform schwer und nur

in der Siedehitze löslich. Aus konzentrierter Salzsäure scheidet sie sich in sehr schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Sie schmilzt bei 127° C und zersetzt sich erst bei etwa 220° unter Verkohlung. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

Aus 50 g Bariumsalz erhielt ich ca. 38 g freie Säure.

Aus der Mutterlauge konnte ich keine isomere Sulfosäure isolieren.

Die Sulfosäure kristallisiert mit 3 Molekülen Kristallwasser.

0,1619 g lufttrockene Substanz gaben im Vakuumexsikkator einen Gewichtsverlust von 0,0291 g = 17,99%. Bei längerem Erhitzen auf 110° im Trockenschrank entstand keine weitere Gewichtsabnahme.

Berechnet für: $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3H \cdot 3H_2O$

17,94% H_2O

Gefunden: 17,99% H_2O

1. a) 0,1065 g der wasserhaltigen Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,1246 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

b) 0,0822 g gaben 0,0955 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.

2. 0,2114 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 9,2 ccm Stickstoff bei 21° C und 713 mm Barometerstand.

3. 0,1223 g Substanz gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Carius 0,0955 g Bariumsulfat.

Berechnet für $C_8H_{15}NO_9S$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 31,87%	31,90%	31,60%
H = 5,02%	5,04%	4,80%
N = 4,65%	4,73%	
S = 10,64%	10,71%	

Reduktion der Nitromethylkresolsulfosäure.

Zur Herstellung der Amidomethylkresolsulfosäure löste ich 130 g Zinnchlorür in 180 g konzentrierter Salzsäure und

gab zur Lösung in der Kälte unter Schütteln portionenweise 50 g der Sulfosäure.

Dabei fielen unter starker Erwärmung weiße Kristalle aus, die am Ende der Reaktion das ganze Gemisch zum Erstarren brachten. Die Kristalle, kurze, in Wasser schwer lösliche Nädelchen, erwiesen sich bei der Untersuchung als zinnhaltig und schienen ein Zinndoppelsalz der Amidomethylkresolsulfosäure zu sein.

Letzteres ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich an feuchter Luft leicht unter Schwarzfärbung. Nachdem ich den Niederschlag durch Absaugen von dem überschüssigen Zinnchlorür resp. -chlorid getrennt hatte, löste ich ihn in viel salzsäurehaltigem Wasser und leitete 5 bis 6 Stunden Schwefelwasserstoff zur Fällung des Zinns ein. Dann ließ ich den Kolben noch 24 Stunden unter Schwefelwasserstoffdruck stehen, damit sich das Zinnsulfid vollständig und in leicht filtrierbarer Form abscheide, trennte die fast farblose Lösung durch vorsichtiges Absaugen von dem abgesetzten Schwefelzinn und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein, nachdem eine Prüfung gezeigt hatte, daß kein Zinn mehr in der Lösung sich befand. Da die Amidokresolsulfosäure eine ziemlich beständige Verbindung ist, konnte ich das Eindampfen im Vakuum unterlassen.

Eine andere Zerlegung des Zinndoppelsalzes durch Eintragen in eine Sodalösung und Fällen der Amidomethylkresolsulfosäure aus dem Filtrate mit Salzsäure erwies sich als weniger empfehlenswert.

Die Amidokresolsulfosäure fiel als ein rein weißer, anscheinend amorpher Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskope betrachtet, sich aus sehr kurzen Nädelchen zusammengesetzt erwies. Wenn die Amidokresolsulfosäure nicht rein ist, so färbt sie sich an der Luft leicht schwarz. Die Ausbeute betrug etwa 90%.

Die Amidomethylkresolsulfosäure ist unschmelzbar und zersetzt sich erst bei einer Temperatur

von etwa 280° C unter Verkohlung. In Wasser ist sie in der Kälte so gut wie unlöslich, in der Wärme dagegen löst sie sich etwas. Einmal in Lösung gegangen, fällt sie nicht sofort wieder aus. In salzsäurehaltigem Wasser löst sie sich leichter; in konzentrierter Salzsäure löst sie sich, besonders in der Wärme, ziemlich leicht und kann daraus umkristallisiert werden. In Alkohol und in Äther ist sie sowohl in der Kälte als auch in der Wärme unlöslich. In ätzenden Alkalien und Erdalkalien sowie in Alkalikarbonatlösungen löst sie sich leicht unter Bildung der entsprechenden wasserlöslichen Salze. Eine Prüfung der salpetersauren Lösung der Amidokresolsulfosäure mit Silbernitrat ergab die Abwesenheit von Chlor, wodurch bewiesen war, daß die Säure kein salzsaures Salz bildet. Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

1. 0,1372 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2229 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

2. a) 0,1505 g Substanz gaben bei 711 mm Barometerstand und einer Temperatur von 20° C 9,1 ccm Stickstoff.

b) 0,1691 g Substanz gaben bei 712 mm Barometerstand und 18,5° C 9,7 ccm Stickstoff.

3. 0,12685 g Substanz gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Carius 0,1369 g Bariumsulfat.

Berechnet für $C_8H_{11}NO_4S$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 44,19%	44,31%	
H = 5,11%	5,25%	
N = 6,45%	6,59%	6,51%
S = 14,76%	14,81%	

Die Amidomethylkresolsulfosäure läßt sich leicht diazotieren, unter Bildung einer sehr leicht löslichen Diazoverbindung, die, mit Resorcin gekuppelt, einen rotbraunen, mit R-Salz einen purpurroten Farbstoff gibt. Der letztere läßt sich leicht aussalzen und ist sehr wasserlöslich.

Darstellung der 3—Methylkresol—4—sulfosäure.

Ich suspendierte 43 g (= $^1/_5$ Molekularmenge) Amidomethylkresolsulfosäure, die ich vorher äußerst fein gepulvert hatte, in 400 ccm Normalschwefelsäure (= 2 · $^1/_5$ Molekularmenge), kühlte durch Einstellen in Eis auf 6—7° C ab und ließ unter kräftigem Rühren langsam eine bimolekulare Natriumnitritlösung zutropfen, bis nach längerer Zeit die Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier bestehen blieb. Es trat dabei vollkommen klare Lösung ein. Es ist nicht vorteilhaft, beim Diazotieren die Temperatur noch mehr zu erniedrigen, da sonst die Reaktion bedeutend langsamer und unvollkommen verläuft.

Um die Diazoverbindung in fester Form zu gewinnen, suspendierte ich die fein pulverisierte Amidokresolsulfosäure in absolutem Alkohol und leitete gasförmige, von Wasserdampf befreite salpetrige Säure, die ich aus Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure darstellte, in kräftigem Strome durch die mit Eis gekühlte Flüssigkeit. Es zeigte sich aber, daß selbst bei langer Einwirkungsdauer und bei etwas erhöhter Temperatur, die Amidokresolsulfosäure zum größten Teil unverändert blieb.

Zu der oben beschriebenen Diazolösung gab ich in der Kälte Äthylalkohol und frisch gefälltes Kupferpulver, das ich aus einer Kupfervitriollösung, durch langsames Eintragen von feinem Zinkstaub, Abfiltrieren von der schwach blauen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure erhalten hatte. Dabei trat eine äußerst stürmische Stickstoffentwicklung und eine starke Erwärmung der sich gelb färbenden Lösung ein. Ich gab solange Kupferpulver in kleinen Portionen zu, als sich noch eine Gasentwicklung bemerkbar machte und prüfte mit einer alkalischen β-Naphtollösung auf die vollkommene Entdiazotierung. Dann trennte ich die Lösung von dem zurückgebliebenen Kupferpulver und dampfte zur Vertreibung des Alkohols und des gebildeten Aldehyds ein. Durch Zusatz von Sodalösung stumpfte ich die überschüssige

Schwefelsäure ab, fällte das in Lösung gegangene Kupfer und führte die Sulfosäure des Kresolmethyläthers in ihr Natriumsalz über. Das bis zur Trockene eingedampfte Filtrat behandelte ich mit absolutem Alkohol in der Wärme zwecks Trennung des Natriumsalzes der Sulfosäure von dem gebildeten Natriumsulfat. Die weiter eingeengte alkoholische Lösung schied nach dem Erkalten bei längerem Stehen schöne Nadeln ab.

Statt mit Sodalösung kann man die Neutralisation und die Ausfällung des Kupfers auch mit Barytwasser vornehmen und aus dem Filtrate durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das überschüssige Barium fällen. Auf diese Weise erhält man direkt die nur mit Natriumsulfat gemengte und von diesem leicht durch Alkohol aus der vollkommen eingedampften Flüssigkeit zu trennende Sulfosäure.

Das Natriumsalz der Sulfosäure ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser sehr leicht löslich, und es wird am zweckmäßigsten aus Wasser umkristallisiert. Hieraus resultieren bei langsamer Kristallisation lange, flache, spießige Nadeln von ganz schwacher Gelbfärbung. Bei rascherer Ausscheidung bekommt man kürzere, feine Nadeln. Das Natriumsalz gibt über Schwefelsäure Kristallwasser ab. Beim Erhitzen beginnt es schon bei ca. 60° zu sintern und sich schwach gelbgrün zu färben. Zwischen 112 und 115° C geht der Rest des Kristallwassers weg, und bei weiterem Erhitzen verschwindet die Färbung wieder. Erst bei 290° C tritt vollkommene Zersetzung ein. Nach dem Entwässern ist das Natriumsalz in Wasser schwerer löslich.

Aus dem Natriumsalz erhielt ich die freie Sulfosäure durch Zusatz der berechneten Menge Normalschwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol.

Sie ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser äußerst leicht löslich und kann daraus nur durch Eindampfen bis zur Syrupdicke und durch längeres Stehen im Vakuumexsikkator in Form langer, feiner, hygroskopischer Nadeln

erhalten werden. Sie zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° unter teilweiser Abspaltung der Sulfogruppe und unter Auftreten eines ätherischen Geruches. Die Sulfosäure färbt sich dunkler und ist nach dem Erhitzen nur noch unvollkommen in Wasser löslich. Mit Chlorbarium erhält man eine Fällung von Bariumsulfat. Das anhaftende Wasser scheint diese Abspaltung der Sulfogruppe zu bewirken. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 116° und 118° C. Bei ca. 150° C beginnt die Säure unter Verkohlung sich vollständig zu zersetzen. In konzentrierter Salzsäure ist sie schwerer löslich und kristallisiert beim Erkalten der heißen Lösung in Form sehr feiner, farbloser, glänzender Nadeln. Eine Prüfung mit Chlorbarium zeigt, daß selbst nach langem Kochen mit konzentrierter Salzsäure keine Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt.

Bas Bariumsalz konnte aus der freien Sulfosäure erhalten werden, indem man zur wässrigen Lösung derselben Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion gab und eindampfte. Es kristallisiert in weißen, langen, feinen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind.

Zur Analyse wurde nicht die freie Sulfosäure, sondern deren Natriumsalz verwendet, da sich erstere nicht analysenrein herstellen ließ.

Das Natriumsalz der Sulfosäure des m—Kresolmethyläthers kristallisiert mit 5 Molekülen Kristallwasser, die beim Stehen über Schwefelsäure vollkommen abgegeben werden.

0,1663 g Substanz gaben beim Stehen im Vakuumexsikkator einen Gewichtsverlust von 0,0479 g.

Berechnet für $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot Na \cdot OCH_3 \cdot 5H_2O$
28,79% H_2O

Gefunden: 28,67% H_2O

0,1605 g des wasserhaltigen Natriumsalzes gaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0357 g Natriumsulfat.

Berechnet: 9,87% Na_2O

Gefunden: 9,70% Na_2O.

Verhalten der Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers gegen Brom.

I. Bromierung des p—Nitro—m—kresols.

Claus und Hirsch[1]) erhielten bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 auf 2, 4, 6—Tribrom—3—kresol in eisessigsaurer Lösung in der Kälte 6—Nitro—2,4—dibrom—3—kresol[1]). Denselben Körper bekam Zincke durch Behandeln von Tribrom—m—kresol mit Natriumnitrit in eisessigsaurer Lösung[2]).

Ich ließ auf in Wasser suspendiertes p—Nitro—m—kresol in der Kälte so lange Bromwasser einwirken, bis nach kräftigem Schütteln und längerem Stehen die Gelbfärbung der Flüssigkeit bestehen blieb und ein deutlicher Bromgeruch wahrnehmbar war. Die zusammengeballte, schwach gelb gefärbte Masse trennte ich von der Lösung und wusch sie mit mäßig warmem Wasser zur Entfernung ev. noch unveränderten Nitrokresols aus. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich schöne, gelbe Nadeln. Sie schmolzen bei 143° C und erwiesen sich mit dem von Claus und Hirsch dargestellten Körper als identisch. Die Ausbeute war fast quantitativ.

In kaltem Wasser ist das 2,4—Dibrom—6—Nitro—3—kresol so gut wie unlöslich, in heißem löst es sich schwer. In Alkohol löst es sich besonders in der Wärme leicht. Aus Äther, in dem es etwas schwerer löslich ist, kristallisiert es weniger schön. Ebenso löst es sich in der Wärme in Ligroin. Gegen Schwefelsäure ist es weit beständiger als

[1]) Beilst. II. 746. Journ. f. prakt. Ch. [2] 39,61.
[2]) Beilst. Ergb. II. 431. Journ. f. pr. Ch. [2] 61,564.

Nitrokresol. Selbst rauchende Schwefelsäure vermag es erst in der Wärme unter vollkommener Zersetzung anzugreifen. Mit Natronlauge bildet es das intensiv gelb gefärbte Natriumsalz, das gleichfalls schwer in Wasser löslich ist, und das aus Alkohol in langen, verdickten Nadeln kristallisiert.

II. Methylierung des 2,4 Dibrom—6—Nitro—3—kresols.

Trägt man das fein zerriebene Dibromnitrokresolnatrium in überschüssiges Dimethylsulfat ein, so erfolgt im Gegensatze zum Nitrokresolnatrium in der Kälte keine merkliche Einwirkung.

Zum Zwecke der Methylierung gab ich daher das feste Natriumsalz des Dibromnitrokresols zu überschüssigem Dimethylsulfat und erwärmte unter Rühren auf dem Wasserbade. Nach erfolgter Entfärbung gab ich tropfenweise konzentrierte Natronlauge zu und verfuhr im übrigen wie bei der Methylierung des Nitrokresols.

Der 2,4—Dibrom—6—Nitro—3—kresolmethyläther ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und schmilzt darin zu einem schweren, gelben Öle. Man kristallisiert ihn am besten aus Alkohol um, worin er sich besonders in der Wärme leicht löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich feine, schwach gelb gefärbte Nädelchen aus. Auch in Äther ist er leicht, in Ligroin weniger leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 76° C.

0,1697 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Blattsilber 0,1837 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.

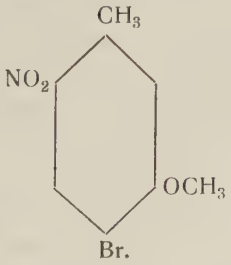
Berechnet für $C_8H_7NO_3Br_2$: 29,54 % C 2,15 % H
Gefunden: 29,61 % C 2,37 % H.

III. Bromierung des p—Nitro—m—kresolmethyläthers.

Der fein zerriebene p—Nitro—m—kresolmethyläther

zeigte sich beim Eintragen in Bromwasser in der Kälte gegen dieses ziemlich indifferent, und es konnte selbst nach längerem Stehen keine Einwirkung beobachtet werden. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade dagegen konnte ich an dem Verschwinden der gelben Farbe der Flüssigkeit bemerken, daß Bromierung eingetreten war. Ich erwärmte so lange mit überschüssigem Bromwasser, bis eine Gelbfärbung der Flüssigkeit und ein kenntlicher Bromgeruch bestehen blieben. Der gebildete Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und wurde daraus in Form hellgelber, feiner Nädelchen erhalten.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt beträgt 115° C. Durch die geringste Spur von unverändertem Nitrokresolmethyläther wird der Schmelzpunkt bedeutend (bis 25°) herabgedrückt, und es ist daher nötig, den Körper 4—5 mal umzukristallisieren. Zweckmäßig ist es, ihn mit schwach erwärmtem Ligroin auszuwaschen, worin er sich schwerer als der Nitrokresolmethyläther löst. Die Analyse ergab, daß bei der Bromierung des p—Nitro—m—kresolmethyläthers nicht, wie zu erwarten ist, ein Di-, sondern ein Mono-bromnitrokresolmethyläther entsteht, voraussichtlich von der Formel:



Da die Oxymethylgruppe der Hydroxylgruppe gegenüber ein größeres Atomvolumen besitzt, so ist natürlich auch die Äußerung der sterischen Behinderung eine größere, wodurch bewirkt wird, daß die eine Orthostellung, und in diesem Falle vermutlich die 2-Stellung unbesetzt bleibt.

0,1337 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Blattsilber 0,1920 g CO_2 und 0,0411 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8NO_3Br$.: C = 39,03 % H = 3,25 %
Gefunden: C = 39,16 % H = 3,42 %

Um zu sehen, ob das Brom in den Kern oder in die Methylgruppe getreten sei, erhitzte ich längere Zeit den Bromnitrokresolmethyläther mit chlorfreier Kalilauge am Rückflußkühler, säuerte mit Salpetersäure an und gab einige Tropfen Silbernitrat zu. Da keine Fällung von Bromsilber eintrat, war der Beweis dafür erbracht, daß das Halogen in den Kern getreten ist.

IV. Bromierung der Sulfosäure des p–Nitro–m–kresolmethyläthers.

Als ich die Sulfosäure in Bromwasser in der Kälte eintrug, trat zunächst Lösung ein. Nach längerem Stehen schieden sich kleine Nädelchen ab, die durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade an Quantität bedeutend zunahmen. Um einer ev. Bromierung der Seitenkette vorzubeugen, setzte ich einige Tropfen Eisenchlorid zu. Als nach längerer Einwirkungsdauer weiter zugesetztes Bromwasser nicht mehr in Reaktion zu treten schien, ließ ich erkalten und filtrierte das ausgeschiedene, gelblich gefärbte Produkt ab. In Alkohol und Äther war letzteres leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich. Ich kristallisierte es aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt lag bei 115°.

Das erhaltene Produkt ist, wie durch Schmelzen mit Natrium und Zugabe von Nitroprussidnatrium zu der in Wasser gelösten Schmelze festgestellt werden konnte, frei von Schwefel. Dagegen ließ sich im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbarium nachweisen.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

0,1711 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit

Kupferoxyd und vorgelegtem Blattsilber 0,2470 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

0,2388 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei 718,5 mm Barometerstand und 15° C 12,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_8NO_3Br$:	Gefunden:
C = 39,03 %	39,37 %
H = 3,25 %	3,39 %
N = 5,69 %	5,61 %

Sowohl der Schmelzpunkt als die Analyse weisen darauf hin, daß sich bei Einwirkung von Bromwasser auf die Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers derselbe Körper als bei der Bromierung des p—Nitro—m—kresolmethyläthers bildet. Ferner lehrt dieser leichte Austausch der Sulfogruppe gegen Brom, daß die Sulfogruppe in einer Orthostellung zur Oxymethylgruppe stehen muß, da erfahrungsgemäß in m—Phenolsulfosäuren die Sulfogruppe nicht ohne weiteres gegen Halogen ausgetauscht wird.

Verhalten der Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers gegen Salpetersäure.

I. Nitrierung des p-Nitro—m—kresolmethyläthers.

Städel und Kolb[1]) fanden, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf p-Nitro-m-kresoläthyläther[2]) oder auf o-Nitro—m-kresoläthyläther 4,6-Dinitro-m-kresoläthyläther vom Schmelzpunkt 97° entsteht. Auf ähnliche Weise stellte ich den 4,6—Dinitro-m-kresolmethyläther her, indem ich den von Nitrokresol vollkommen freien p Nitro-m—kresolmethyläther, den ich zur Entfernung ev. anhaftender Feuchtigkeit geschmolzen und fein pulverisiert hatte, in die 3fache Menge konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52 in kleinen Portionen eintrug. Dabei trat rote Lösung und schwache Erwärmung ein. Nach 3stündigem Stehen goß ich das Nitriergemisch in kaltes Wasser, wobei sich ein schwach gelb gefärbter Körper ausschied. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich feine, gelbliche Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. In heißem Wasser schmelzen sie. In Ligroin sind sie etwas schwerer als der p-Nitro—m-kresolmethyläther löslich. Der Schmelzpunkt des nicht umkristallisierten Körpers liegt zwischen 80 und 85°. Bei mehrmaligem Umkristallisieren steigt er und bleibt schließlich, wenn der Körper ganz frei von Spuren des Ausgangsmaterials ist, zwischen 101 und 102° konstant.

Die Analyse gab nachstehende Werte:

0,1445 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2422 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.

[1]) Beilst. II. 746. A. 259,219.
[2]) Beilst. II. 745. A. 217,161.

0,1122 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei 15° C und 719 mm Barometerstand 13,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_5$:	Gefunden:
C = 45,24 %	45,70 %
H = 3,80 %	3,74 %
N = 13,21 %	13,32 %

II. Nitrierung der Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers.

Läßt man auf die Sulfosäure des p-Nitrokresolmethyläthers verdünnte Salpetersäure einwirken, so tritt selbst in der Siedehitze keine Veränderung ein. Auch mit konzentrierter Salpetersäure reagiert sie in der Kälte nicht, und erst bei vorsichtiger Erwärmung tritt Gelbfärbung der Lösung und nach dem Eingießen in kaltes Wasser Ausscheidung eines gelb gefärbten Körpers ein. In dem Filtrate läßt sich mit Chlorbarium die gebildete freie Schwefelsäure nachweisen. Ich löste die Sulfosäure in einem Gemisch von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure und erwärmte 1 Stunde in einem Wasserbade auf 50°. Dann ließ ich noch 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und goß das Nitrierungsgemisch in kaltes Wasser. Den von der Lösung getrennten Körper kristallisierte ich aus Alkohol um, woraus lange, schwach gelb gefärbte, feine Nadeln resultierten, die einen Schmelzpunkt von 101 bis 102° C hatten und auch sonst die gleichen Eigenschaften wie der beim Nitrieren von p—Nitro—m—kresolmethyläther erhaltene Körper aufwiesen.

Um zu sehen, ob der Körper vollständig schwefelfrei sei, schmolz ich ihn mit Natrium, löste die Schmelze in Wasser und gab Nitroprussidnatrium zu. Es erfolgte keine Rotfärbung.

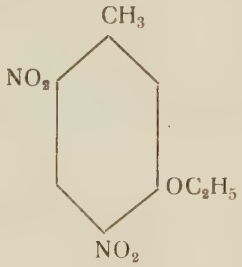
Die Analyse ergab, daß ein Dinitrokresolmethyläther vorlag.

0,1326 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2220 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.

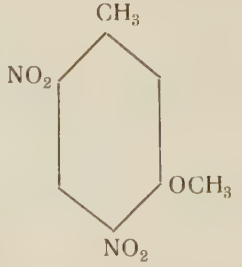
0,1682 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei 15° C und 716 mm Barometerstand 20,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_5$:	Gefunden:
C = 45,24 %	45,29 %
H = 3,80 %	3,77 %
N = 13,21 %	13,42 %

Da nun Städel und Kolb nachgewiesen haben, daß sowohl bei der Nitrierung von p—Nitro—m-kresoläthyläther als von o-Nitro m-kresoläthyläther 4,6 Dinitro—m—kresoläthyläther

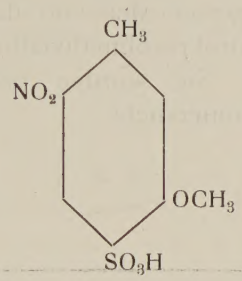


entsteht, und ich, wegen der Gleichheit der Reaktionsbedingungen, annehmen kann, daß bei der Nitrierung des p-Nitro-m-kresolmethyläthers der analoge 4,6 Dinitro—m—kresolmethyläther

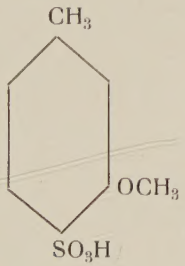


gebildet wird; da ich ferner bewiesen habe, daß bei der

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf die Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird und ein mit obiger Verbindung identischer Körper entsteht, kann ich für die Sulfosäure des p—Nitro—m—kresolmethyläthers die Formel



für die Sulfosäure des m—Kresolmethyläthers die Formel



aufstellen.

Daß dem Ersatze der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe keine Abspaltung der ersteren vorhergeht, wodurch eine Veränderung der Lage des neuen Substituenten erfolgen könnte, glaube ich durch die Tatsache beweisen zu können, daß selbst nach langem Kochen der Sulfosäure mit konzentrierter Salzsäure, wie durch Chlorbarium festgestellt werden kann, keine Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt.

Läßt man auf die Sulfosäure rauchende Salpetersäure einwirken, so tritt eine weitergehende Veränderung des

Moleküls ein. Vermutlich wird alsdann nicht nur die Sulfogruppe gegen die Nitrogruppe ausgetauscht, sondern auch die Methylgruppe angegriffen und oxydiert. Als ich rauchende Salpetersäure auf die Sulfosäure 3 Tage einwirken ließ, bekam ich große, tafelförmige, farblose Kristalle, die sehr verschieden von denen der Sulfosäure und auch des Dinitrokresolmethyläthers waren und sich in Wasser lösten. Sie wurden nicht weiter auf ihre Zusammensetzung untersucht.